

# Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

zu FuE Vorhaben

<b>Reg.-Nr.:</b>	<b>MF110036</b>
<b>FuE-Einrichtung:</b>	<b>Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.</b>
<b>Titel:</b>	<b>Untersuchungen zur Herstellung neuartiger Absorberfasern mit einstellbarem Eigenschaftsprofil auf Basis unterschiedlich substituierter Celluloseacetate</b>
<b>Projektlaufzeit:</b>	<b>01.08.2011 – 31.07.2013</b>

Rudolstadt, den 27.02.2014

Name und Telefonnummer des Projektleiters: Dr. Jens Schaller Tel. 03672/379-269

Firmenstempel

Unterschrift des Projektleiters

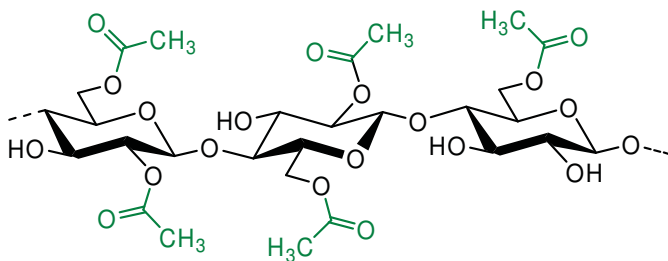
Rechtsverbindliche Unterschrift

## 1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Absorbermaterialien besitzen heute eine enorme Bedeutung und werden in verschiedenen Bereichen von Technik, Medizin, Verpackung und Baugewerbe eingesetzt. Wasserabsorbierende Materialien in Pulver- oder Granulatform bestehen zum überwiegenden Teil aus Polyacrylaten (Copolymere aus Acrylsäure und Natriumacrylat) und erreichen Wasserrückhaltevermögen von bis zu einigen 1000% ihres Eigengewichtes. Bei der Aufnahme von elektrolythaltigen Flüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Wundsekreten, geht das Wasserrückhaltevermögen allerdings drastisch zurück. Größter Nachteil dieser u.a. in Babywindeln verwendeten Materialien ist die Langzeitstabilität gegenüber Mikroorganismen, eine Entsorgung durch Kompostierung ist deshalb nicht möglich. Desweiteren können keine Fasern hergestellt werden, deshalb benötigen die Superabsorber in einem Endprodukt die geeignete Matrix.

Absorbierende Formkörper wie Fasern, Filme oder Fliese dagegen können aufgrund ihrer Form und mechanischen Stabilität ohne Matrix direkt zu Endprodukten, beispielsweise Fliesen, Wundauflagen, Windeleinlagen oder auch anteilig in Textilien verarbeitet werden. In manchen Fällen ist sogar eine Mehrfachnutzung in Betracht zu ziehen. Absorberfasern müssen einerseits hydrophil genug sein um größere Mengen Wasser aufnehmen zu können (oder hydrophob zur Aufnahme unpolarer organischer Flüssigkeiten oder Gase), andererseits muss die mechanische Stabilität der Fasern im gequollenen Zustand ausreichend für eine textile Verarbeitung sein. Die Wasseraufnahme von Celluloseregeneratfasern ist zwar höher als die der synthetischen Fasern, um aber Absorbereigenschaften zu erhalten, ist eine chemische Modifizierung notwendig.

Die Eigenschaften des Biopolymers Cellulose werden durch die chemische Anbindung funktioneller Gruppen radikal geändert. Einerseits entsteht durch die teilweise Zerstörung des Wasserstoffbrückenbindungssystems eine erhöhte Accessibilität gegenüber Fremdmolekülen, das Polymer wird in verschiedenen Medien quellbar oder löslich. Die chemische Natur der Substituenten und deren Menge (Substitutionsgrad) entscheiden über die Hydrophilie-Hydrophobie-Balance und damit über Wasserlöslichkeit, Quellbarkeit oder Organolöslichkeit. Besonders interessant in diesem Zusammenhang sind die Acetatsubstituenten mit ihrer mittleren Hydrophobie.



**Bild 1: Struktur von Celluloseacetat (schematisch)**

Die kommerziell verfügbaren Celluloseacetate besitzen einen durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) von etwa 2,5. Dieses seit langem bekannte Material wird großtechnisch durch vollständige Veresterung von Cellulose mit anschließender partieller Hydrolyse hergestellt und in einem separaten zweiten Schritt zu Acetatseide, Filtertow (Zigarettenfilter) und thermoplastischen Formkörpern verarbeitet. Wesentliche Eigenschaften chemisch modifizierter Cellulose hängen von der Art des Substituenten sowie dessen Substitutionsgrad ab. So durchläuft Celluloseacetat mit steigendem DS (beginnend mit

nativer Cellulose) ein ganzes Spektrum völlig unterschiedlicher Charakteristika und Eigenschaftskombinationen. Bei sehr geringem DS bleiben die Materialien celluloseähnlich. Bis zu einem DS von etwa 1,5 tritt eine steigende Hydrophilie ein, die sich zunächst in Quellbarkeit und später in Wasserlöslichkeit dokumentiert. Bei weiterer Erhöhung des Substitutionsgrades setzt sich der hydrophobe Charakter der Acetatgruppen durch, die Quellbarkeit und Löslichkeit in organischen Medien nimmt zu. Schließlich nähern sich die Eigenschaften denen der technischen 2,5-Acetate (organolöslich, thermoplastisch).

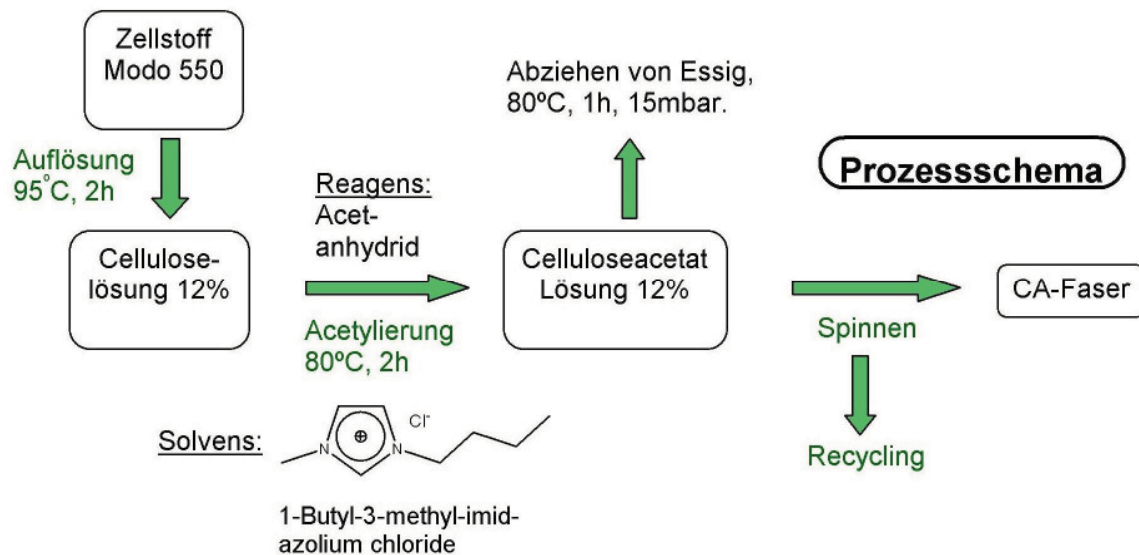
Trotz dieses interessanten Eigenschaftsspektrums wird bisher nur das Cellulose-2,5-acetat genutzt. Gründe hierfür sind zunächst dessen Löslichkeit in Aceton und damit die praktikable Möglichkeit einer Formgebung zu Fasern und Filmen, desweiteren seine mechanischen, optischen und haptischen Besonderheiten sowie die thermoplastische Verarbeitbarkeit. Um das DS-abhängige breite Spektrum einer ganzen Palette von Eigenschaften der Celluloseacetate zu erforschen und zu nutzen, fehlte bisher sowohl die geeignete Methode der chemischen Umsetzung als auch die Möglichkeit der Formgebung für die niedriger substituierten Celluloseacetate.

Die seit einigen Jahren in der Celluloseforschung populär gewordenen Ionischen Flüssigkeiten (IF) haben das Potential zur Lösung dieser beiden Aufgaben. Ionische Flüssigkeiten sind niedrigschmelzende Salze, die als alternative Lösemittel in der chemischen Industrie in Frage kommen [1]. Die große Kombinationsvielfalt verschiedener Anionen und Kationen erlauben die Entwicklung spezieller Lösemittel für spezielle chemische Prozesse. Einige der IF sind in der Lage, Cellulose rückstandsfrei zu lösen und wurden deshalb in den letzten Jahren sowohl im Hinblick auf Cellulose-Spinnprozesse als auch im Hinblick auf die chemische Umsetzung von Cellulose untersucht.

*Die Idee* des Vorhabens besteht darin, diese beiden neuen technischen Möglichkeiten (chemische Derivatisierung und physikalische Formgebung in IF) in sinnvoller Weise zu kombinieren. Dadurch sollen erstmals Celluloseacetate in einem breiten DS-Bereich wirtschaftlich sinnvoll verfügbar gemacht und darüber hinaus die anschließende Formgebung zu Fasern und Filmen ohne die aufwendige Zwischenisolierung realisiert werden. Die IF fungieren dabei sowohl als Reaktionsmedium als auch als Lösungsmittel zur Verformung. Ausgehend von einer Celluloselösung in IF wird mit Acetanhydrid zu Celluloseacetat umgesetzt und anschließend direkt aus der Reaktionslösung versponnen (siehe Bild 2).

*Das Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung absorbierender Celluloseacetat-Fasern und -Filmen in ionischen Flüssigkeiten. Durch Variation der Substitutionsgrade kann das Eigenschaftsprofil der Formkörper gezielt eingestellt werden.*

Insbesondere werden Fasern mit hohem Wasserrückhaltevermögen angestrebt. Dazu ist nach bisheriger Kenntnislage ein DS von etwa 0,3-0,8 erforderlich. Darüber hinaus soll der gesamte DS-Bereich bis hin zum 2,5-Acetat erforscht werden, da mit steigender Hydrophobie des Polymers Absorbereigenschaften für organische Lösungsmittel, Öle und Fette erwartet werden. Die Innovation des Verfahrens ist die Realisierung von chemischer Umsetzung und physikalischer Verformung in nur einem Lösungsmittel. Dabei wird die Idee genutzt, sowohl chemische Derivatisierung als auch physikalische Formgebung im selben Prozess zu kombinieren. Ausgehend von einer Celluloselösung in IF wird mit Acetanhydrid zu Celluloseacetat umgesetzt und anschließend direkt aus der Reaktionslösung versponnen. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sollen die IF sowohl als Reaktionsmedium für die Acetylierung als auch als Lösungsmittel für die Formgebung (Spinnprozess) dienen.



**Bild 2: Prozessschema der Herstellung von Celluloseacetatfasern**

Die angestrebten Absorberfasern sind neu und wurden bisher infolge des Fehlens eines geeigneten Verfahrens nicht erforscht. Die Palette der aus den neuartigen Fasern herstellbaren Endprodukte ist breit: Neben den reinen Absorberanwendungen im Medizin- und Hygienesektor bieten sich auch technische und textile Anwendungen an. Insbesondere für die wasserabsorbierenden Fasern mit niedrigen DS-Werten wird Bioabbaubarkeit erwartet. Bioabbaubare Absorbermaterialien sind bis heute nicht wirtschaftlich verfügbar. Die Entwicklung einer möglichst aufwandsgeringen Recyclingstrategie für die IF ist essentiell, um das Verfahren in wirtschaftlicher Hinsicht abzurunden.

## 2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

Verfahren, Erzeugnisse, Produkte, technische Lösungen im Vergleich zum Stand der Technik bei Vorhabensabschluss

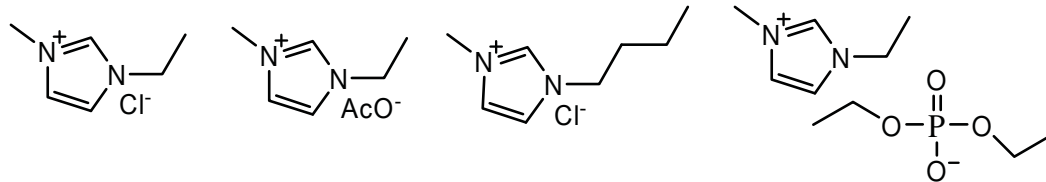
### Auswahl der geeigneten ionischen Flüssigkeiten

Im Rahmen orientierender Vorversuche wurden zunächst die gebräuchlichsten ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIMac), 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMIMCl) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIMCl) hinsichtlich ihrer Eignung untersucht. In EMIMac ergaben sich bei der Acetylierung geringere Reagenzausbeuten, was sich natürlich nachteilig auf die Effektivität des Gesamtprozesses auswirkt. Mit BMIMCl wurde die beste Verformbarkeit der fertigen CA-Lösungen realisiert, die Verspinnbarkeit war vergleichsweise am besten. Deshalb wurden die Untersuchungen mit BMIMCl als Lösungsmittel begonnen.

Die ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIMac), 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMIMCl) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIMCl) wurden hinsichtlich ihrer Eignung untersucht. Alle 3 ionischen Flüssigkeiten lösen Cellulose einwandfrei [2]. Die homogene Acetylierung jedoch verläuft nur in BMIMCl mit hohen Ausbeuten und nebenproduktfrei [3]. Mit BMIMCl wurde darüber hinaus die beste Verformbarkeit der fertigen CA-Lösungen realisiert, die Verspinnbarkeit war vergleichsweise am besten. In EMIMac ergeben sich bei der Acetylierung geringere Reagenzausbeuten, was sich natürlich nachteilig auf die Effektivität des Gesamtprozesses auswirkt. EMIMCl ist prinzipiell geeignet, die Lösungen sind aber wiederum schlecht verspinnbar. Als weitere

Alternative wurde der Einsatz von 1-Ethyl-3-methylimidazolum-diethylphosphat untersucht. Nach der Acetylierung entstanden aber gelartige Celluloseacetat-Lösungen, die nicht verspinnbar waren.

Aufgrund dieser Untersuchungsergebnisse wurde für alle weiteren Versuche BMIMCl verwendet.



**Bild 3: Strukturen Ionischer Flüssigkeiten: 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMIMCl), 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIMac) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIMCl), 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdiethylphosphat, v.l.n.r.**

### Niedrigsubstituierte Fasern

Durch Ausstattung von Fasern mit einem sehr kleinen Anteil chemischer Funktionen sollten einerseits die guten mechanischen Kennwerte der Cellulose erhalten, andererseits aber neue Eigenschaften implementiert werden. In diesem Zusammenhang wurden die Auswirkungen der Acetylierung auf die textilphysikalischen Werte und auf die Fibrillierung untersucht. Lyocellfasern neigen verfahrensbedingt durch die Ausbildung geordneter kristalliner Bereiche zu starker Fibrillierung, was heute industriell durch nachträgliche Vernetzung kompensiert wird [4]. Auch die Verwendung von IF als Lösemittel für den Lyocellprozess bringt keine entscheidende Verbesserung. Idee der hier durchgeführten geringfügigen chemischen Funktionalisierung war die Störung der Kristallstruktur der Cellulose. Dadurch sollte die Ausbildung von geordneten Kristalliten verhindert und die Fibrillierneigung herabgesetzt werden.

Die Auflösung der Cellulose in der Ionischen Flüssigkeit (IF) wurde im Planetenrührer durchgeführt. Die Cellulosekonzentration betrug anfänglich 11%.



**Bild 4: 11%ige Lösung eines Cellunier-Zellstoffes in 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid**

Die Versuche auf der Technikums-Spinnanlage wurden nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift durchgeführt: 165 g Cellulose wurden mit 1335 g 80%igem 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid (BMIMCl) im Planetenrührer angemaischt. Bei 95°C wurde unter Rühren und Vakuum (Endvakuum 100 mbar) das enthaltene Wasser abgezogen. Es entsteht

eine klare, honigfarbene Lösung (Bild 2).

Nach Abkühlung auf 80°C wurde die jeweils erforderliche molare Menge Acetanhydrid zugegeben und 2h bei 80°C gerührt. Die Substitutionsgrade der Fasern werden generell durch die Wahl der Molmenge an Acetanhydrid pro Celluloseeinheit eingestellt. Nach beendeter Reaktion wurde die entstandene Essigsäure bzw. Reste von Acetanhydrid mittels Vakuum abgezogen. Die entstandene Lösung von Celluloseacetat in BMIMCl wurde nun versponnen.

Nachfolgend sind die Spinnparameter für die Versuche V.2022 und V.2023 im Telegrammstil aufgeführt: 2133

#### V 2022.1

Düse 4x80 Loch/90 µm, Beurteilung Spinnprozeß: 4, viele Düsenspucker, Blitztiter 0,62 tex,  $P_A$  : 50 bar,  $P_E$  : 55 bar, Luftspalt 10 mm, Anblasung 20 mbar, Spinnpumpendrehzahl 12,5 U/min, Abzugsgeschwindigkeit 10,5 m/min, Temperaturen 95 / 95 / 95°C, Spinddauer 30 min, Schnitt 38 mm.

#### V 2022.2

Düse 4x80 Loch/75 µm, Beurteilung Spinnprozeß: 3-4, weniger Düsenspucker, Blitztiter 0,41 tex,  $P_A$ : 62 bar,  $P_E$ : 62 bar, Luftspalt 10 mm, Anblasung 20 mbar, Spinnpumpendrehzahl 12,5 U/min; Abzugsgeschwindigkeit 16 m/min, Temperaturen 95 / 95 / 95°C, Spinddauer 30 min.

#### V 2023:

Düse 4x80 Loch/75 µm, Beurteilung Spinnprozeß: 3-4, Düsenspucker,  $P_A$ : 62 bar,  $P_E$ : 58 bar, Luftspalt 6 mm, Anblasung 10 mbar, Spinnpumpendrehzahl 12,5 U/min, Abzugsgeschwindigkeit 10 m/min, Temperaturen Behälter 95°C, Leitung und Düse auf 90°C = Verschlechterung des Spinnprozesses, Leitung und Düse auf 120°C = Verbesserung des Spinnprozesses, Spinddauer 60 min.

Durch Säure-Base Titration wurde der Gehalt an Acetatgruppen bestimmt. Tabelle 1 zeigt die durchschnittlichen Substitutionsgrade (DS) welche die Anzahl der Acetatsubstituenten pro Anhydroglucoseeinheit beschreiben. Beide Proben besitzen sehr niedrige DS-Werte.

**Tabelle 1: Molverhältnis Acetanhydrid/Cellulose (MV Ac/AGU), Substitutionsgrade (DS) und Wasserrückhaltevermögen (WRV) niedrigsubstituierter Celluloseacetat-Fasern**

Versuchs Nr.	MV Ac/AGU	DS <sub>ac</sub>	WRV in %
V.2022	0,1	0,11	144
V.2023	0,2	0,10	118

Die niedrigsubstituierten CA-Fasern zeigen gegenüber den reinen Cellulosefasern ein leicht erhöhtes Wasserrückhaltevermögen. Die feinheitbezogene Reißkraft ist zwar geringer als die von Lyocell, die Nassscheuerzahl dagegen liegt wie erhofft etwas höher.



**Tabelle 2: Textilphysikalische Werte (Auswahl) niedrigsubstituierter Celluloseacetat-Fasern im Vergleich zu konventionellen Lyocellfasern**

Parameter	Lyocell	V.2022	V.2023
Feinheit (dtex)	1,55	6,12	6,05
Reißkraft (cN)	6,75	12,9	12,3
Dehnung (%)	10,5	8,99	9,05
Feinheitsbez. Reißkraft (cN/tex)	43,3	21,2	20,5
Nassscheuerzahl	38	76	55

Die Ursache für diese Eigenschaftsänderungen ist die geringfügige Störung der übermolekularen Struktur der Cellulose durch chemische Derivatisierung. Die Fibrillierungsneigung lässt sich also verringern, allerdings entstehen Nachteile bei der Festigkeit der Fasern. Prinzipiell zeigten also diese ersten Versuche die Richtigkeit der zugrundeliegenden Idee. Allerdings gab es nach den ersten Versuchen hinsichtlich Fasereigenschaften und Spinnverhalten noch Optimierungsbedarf. Die Faserproben V.2022 und V.2023 zeigten Unregelmäßigkeiten im Acetylierungsgrad. Es wurden abweichende Werte an verschiedenen Proben derselben Faser gefunden. Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass die Acetylierungsreaktion nicht gleichmäßig verlief. Es existieren niedrig- oder nichtsubstituierte und höhersubstituierte Bereiche der Cellulose. Als Ursache dafür konnte eine nicht ausreichende Vermischung des Acetanhydrides und hochviskosen Celluloselösung im verwendeten Planetenrührer ermittelt werden. Die Rührergeometrie ist nicht optimal. Die beiden Rührer greifen mit ihren Rührarmen nicht genügend weit ineinander, so dass die Scherkraft dazwischen für hochviskose Medien nicht ausreicht. Die Einmischung des niedrigviskosen Acetanhydrides in die hochviskose Celluloselösung ist damit nicht möglich.

Für weitere Versuche zur Herstellung niedrigsubstituierter Celluloseacetatfasern wurde ein Reaktor mit Planetenrührer des Typs PML 40 (Fa. Netsch) eingesetzt. Tabelle 3 zeigt die eingesetzten Molverhältnisse, die durchschnittlichen Substitutionsgrade (DS) und die Wasserrückhaltevermögen der niedrigsubstituierten Proben. Die Effektivität der Acetylierungsreaktion lag bei 70% und 93%. Die Substitutionsgrade wurden jeweils 3-fach bestimmt. Es wurden keine Abweichungen außerhalb der Fehlergrenzen festgestellt, was ein Indiz für eine gleichmäßige Acetylierung der Cellulose ist. Durch die gleichmäßige Verteilung der Acetatfunktionen gewann der Spinnprozess deutlich an Stabilität.

**Tabelle 3: Molverhältnis Acetanhydrid/Cellulose (MV Ac/AGU), Substitutionsgrade (DS) und Wasserrückhaltevermögen (WRV) niedrigsubstituierter Celluloseacetat-Fasern**

Versuchs Nr.	MV Ac/AGU	DS <sub>ac</sub>	WRV in %
V.2133	0,1	0,07	80
V.2250	0,3	0,28	225

Die Spinnparameter für diese Versuche sind nachfolgend im Telegrammstil aufgeführt:

#### V 2133

Düse 4x80 Loch/90 µm, Beurteilung Spinnprozeß: 2, Blitztiter 0,5 tex, P<sub>A</sub>: 114 bar, P<sub>E</sub>: 121 bar, Luftspalt 6 mm, Anblasung 20 mbar, Spinnpumpendrehzahl 12,5 U/min,

Abzugsgeschwindigkeit 33 m/min, Temperaturen 80 / 70 / 70°C, Spinddauer 30 min, Schnitt 38 mm.

#### V 2250

Düse 4x80 Loch/75 µm, Beurteilung Spinnprozeß: 3, Blitztiter 0,38 tex, P<sub>A</sub>: 62 bar, P<sub>E</sub>: 62 bar, Luftspalt 10 mm, Anblasung 20 mbar, Spinnpumpendrehzahl 25,6 U/min; Abzugsgeschwindigkeit 33 m/min, Temperaturen 80 / 55 / 55°C, Spinddauer 30 min.

Die textilphysikalischen Werte der niedrigsubstituierten CA-Fasern liegen fast auf dem Niveau von Lyocell bei leicht erhöhtem Wasserrückhaltevermögen. Einzig die Nassscheuerzahl ist im Vergleich mit Lyocell sehr klein.

**Tabelle 4: Textilphysikalische Werte (Auswahl) niedrigsubstituierter Celluloseacetat-Fasern im Vergleich zu konventionellen Lyocellfasern**

Parameter	Lyocell	V.2133	V.2250
Feinheit (dtex)	1,55	1,96	3,59
Reißkraft (cN)	6,75	7,66	11,63
Dehnung (%)	10,5	8,78	
Feinheitsbez. Reißkraft (cN/tex)	43,3	39,1	32,4
Nassscheuerzahl	38	8	6

Damit ist es gelungen, eine Celluloseacetatfaser herzustellen, die die guten textilphysikalischen Eigenschaften von Lyocell sowie die gute textile Verarbeitbarkeit mit einem erhöhten Wasserrückhaltevermögen kombiniert. Als Ursache für diese Eigenschaftsänderungen wird die geringfügige Störung der übermolekularen Struktur der Cellulose durch chemische Umsetzung vermutet.

#### **Wasserabsorbierende Fasern**

Substitutionsgrade von etwa 0,3-0,6 bewirken eine partielle Zerstörung des Wasserstoffbrückenbindungs-Systems der Cellulose und damit eine Aufweitung der natürlichen Polymerstruktur. Die Zugänglichkeit für Fremdmoleküle nimmt zu. Die Fasern können Wasser aufnehmen und werden quellbar, wobei das gesamte Eigenschaftsbild vom Substituionsgrad abhängt. Das Ziel des Arbeitspaketes war es, den DS-Bereich mit dem höchsten Wasserrückhaltevermögen bei akzeptablen mechanischen Kennwerten zu finden. Die Verschlechterung der faserphysikalischen Nass-Werte der quellbaren Fasern war bereits im Vorfeld vermutet worden.

Die in Tabelle 5 gelisteten Versuche wurden durch die im vorigen Abschnitt beschriebene Verfahrensweise unter Verwendung einer Technikumsspinnanlage durchgeführt. Die eingesetzten molaren Mengen Acetanhydrid waren entsprechend den angestrebten Substitutionsgraden höher.



**Tabelle 5: Molverhältnis Acetanhydrid/Cellulose (MV Ac/AGU), Substitutionsgrade (DS) und Wasserrückhaltevermögen (WRV) niedrigsubstituierter Celluloseacetat-Fasern**

Versuchs Nr.	MV Ac/AGU	DS <sub>ac</sub>	WRV in %
V.1874	0,5	0,45	317
V.2021	0,5	0,29	332
V.2061	0,7	0,40	492
V.2024	1,2	0,57	596

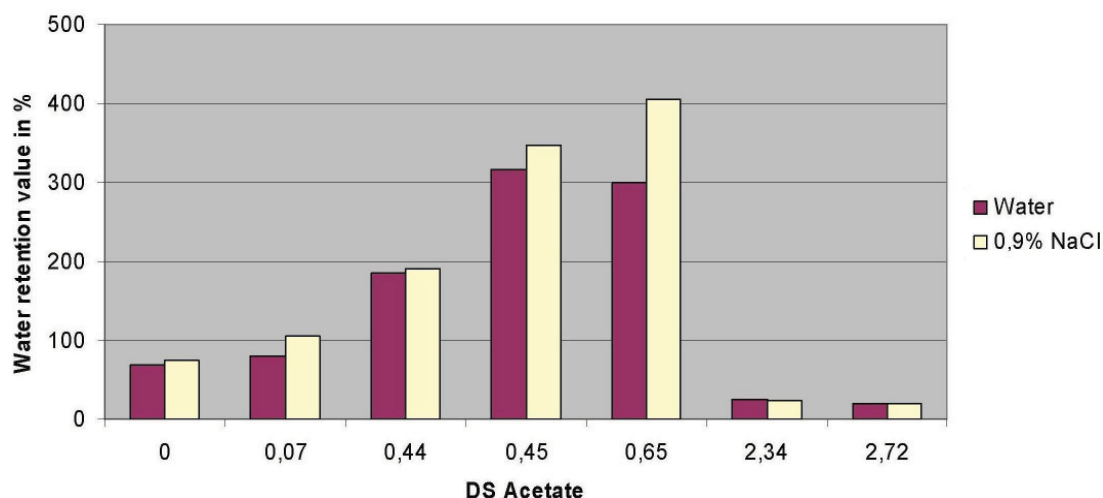
Zunächst war der Zusammenhang zwischen eingesetzten Mengen Acetanhydrid und den erzielten chemischen Umsatzgraden nicht reproduzierbar. Während bei Versuch V.1874 eine Reagenzausbeute von 90% erreicht wurde, sind die Umsätze bei den anderen Versuchen deutlich kleiner. Bei V.1874 wurde ein Laborknetter für die Acetylierung und eine Laborspinnanlage für die Faserherstellung benutzt. Bei V.2021, V.2061 und V.2024 traten die im vorigen Abschnitt beschriebenen Probleme der Durchmischung im Planetenrührer auf, da diese Versuche zeitnah bzw. parallel im Technikum durchgeführt wurden.

Deshalb wurde auch hier für alle weiteren Versuche der Planetenrührer des Typs PML 40 (Fa. Netsch) eingesetzt.

**Tabelle 6: Molverhältnis Acetanhydrid/Cellulose (MV Ac/AGU), Substitutionsgrade (DS) und Wasserrückhaltevermögen (WRV) quellbarer Celluloseacetat-Fasern**

Versuchs Nr.	MV Ac/AGU	DS <sub>ac</sub>	WRV in %
V.2132	0,6	0,40	184
V.2134	0,6	0,44	317
V.2131	1,0	0,65	300

Die Acetylierungsreaktion verlief nunmehr reproduzierbar. Etwa 65% des Acetanhydrides wurden umgesetzt. Damit ist die Voraussetzung zur Einstellung der gewünschten Substitutionsgrade durch die Wahl der Molverhältnisse geschaffen. Das Wasserrückhaltevermögen [5] der Fasern hängt direkt vom Substitutionsgrad ab, wie aus Bild 5 ersichtlich.



**Bild 5: Wasserrückhaltevermögen und Rückhaltevermögen für physiologische Kochsalzlösung von CA-Fasern in Abhängigkeit vom DS**

Mit steigendem DS steigt zunächst auch das Wasserrückhaltevermögen (WRV) an, um bei einem DS von etwa 0,6 ein Maximum zu erreichen. Ursache hierfür ist die durch die Einführung von Acetatgruppen verursachte partielle Zerstörung der H-Brückenbindungen, dadurch steigt die Accessibility gegenüber Wasser an, die Fasern werden quellbar. Mit steigendem DS werden Celluloseacetate zunächst wasserlöslich [6, 7], dann dominiert der Einfluss der Acetatfunktionen, die Hydrophobie des Polymers nimmt zu und das WRV nimmt deshalb kontinuierlich ab. Cellulose-2,5- und triacetate sind bekanntlich hydrophob und nehmen kaum noch Wasser auf. Diese Eigenschaft zeigten auch die im neuen Verfahren hergestellten Proben.

Neben der Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens wurde auch das Rückhaltevermögen für physiologische Kochsalzlösung bestimmt, das sich ganz ähnlich dem WRV verhält. Die Rückhaltevermögen für Kochsalzlösungen sind also ebenso hoch wie die Rückhaltevermögen für destilliertes Wasser. Für praktische Anwendungen in Textilien (Schweiß) oder Hygienebereich (Urin) ist das enorm wichtig. Die meisten heute verfügbaren Absorber haben ionische Struktur und brechen dann unter Salzlast sehr schnell zusammen, d.h., Wasseraufnahme und -rückhaltevermögen gehen stark zurück. Auch Superabsorber enthaltende Fasern sind mit diesem Nachteil belastet [8]. Da die Absorptionsfähigkeit der CA auf nichtionischen Wechselwirkungen beruht, sind sie unempfindlich gegen Salze (Urin, Wundsekret, etc.), was ein enormer Vorteil gegenüber den meisten heute verfügbaren Absorbermaterialien ist.

Während auf der Laborspinnanlage ein stabiler Spinnprozess realisierbar ist, kommt es beim Spinnen auf der Technikumsanlage aufgrund der geringen Verzugsfähigkeit der Spinnlösungen öfters zu Fadenabrissen.

**Tabelle 7: Viskositäten der Celluloselösungen und daraus resultierenden Celluloseacetatlösungen in BMIMCl**

Versuchs-Nr.	Cellulose %	Viskosität der Celluloselösung (Pas)	Viskosität der Celluloseacetatlösung (Pas)
V.2132	11,0	1640	649
V.2134	12,5	3296	861
V.2131	11,0	2328	655

Ein Vergleich der Viskositäten der Celluloselösungen und daraus resultierenden Celluloseacetat-Lösungen ergibt ein einheitliches Bild. Die Viskositäten nehmen, wie erwartet, nach der Acetylierung ab (Tabelle 7), da die chemische Funktionalisierung das Wasserstoffbrückenbindungssystem der Cellulose teilweise zerstört. Um diesen Viskositätsverlust auszugleichen wurden die Spinntemperaturen abgesenkt (Tabelle 8).

**Tabelle 8: Wichtige Spinnbedingungen für Celluloseacetatlösungen in BMIMCl**

Probe	Cellulose [%]	MV Ac/AGU	Spinndüse, Kapillarzahl und -durchmesser	Druck Spinndüse [bar]	Temperatur Spinndüse [°C]	Spinnbad
V2133	11,0	0,1	4x80/90µm	47	61	Wasser
V2132	11,0	0,6	4x80/90µm	103	58	Ethanol
V2134	12,8	0,6	4x80/120µm	47	59	Ethanol
V2131	10,9	1,0	4x80/90µm	97	60	Wasser
V2136	12,5	3,0	4x80/90µm	25	58	Wasser
V2135	12,5	5,0	4x80/90µm	22	50	Wasser

Die hochquellbaren Proben 2132 und 2134 konnten sowohl in Wasser als auch in Ethanol regeneriert werden. Die Art des Spinnbades hat keinen Einfluss auf die Fasereigenschaften.

**Tabelle 9: Textilphysikalische Eigenschaften quellbarer Fasern im Vergleich mit Lyocell**

Faser	DS	WRV [%]	Feinheit [dtex]	Festigkeit [cN/tex]	Nassfestigkeit [cN/tex]	Schlingenreißkraft [cN/tex]	Nassmodul [cN/tex]
Lyocell	0	69	1,7	35	28	12	180
V2132 <sup>a</sup>	0,4	267	4,07	29,1	9,8	10,0	55,6
V2134 <sup>a</sup>	0,44	184	4,77	20,3	6,7	3,7	46,4
V1874 <sup>b</sup>	0,45	317	1,83	33	16,3	19,9	65,6
V2131 <sup>a</sup>	0,65	300	4,46	25,2	8,8	10,4	61,4

<sup>a</sup> Hergestellt auf Technikumsspinnanlage

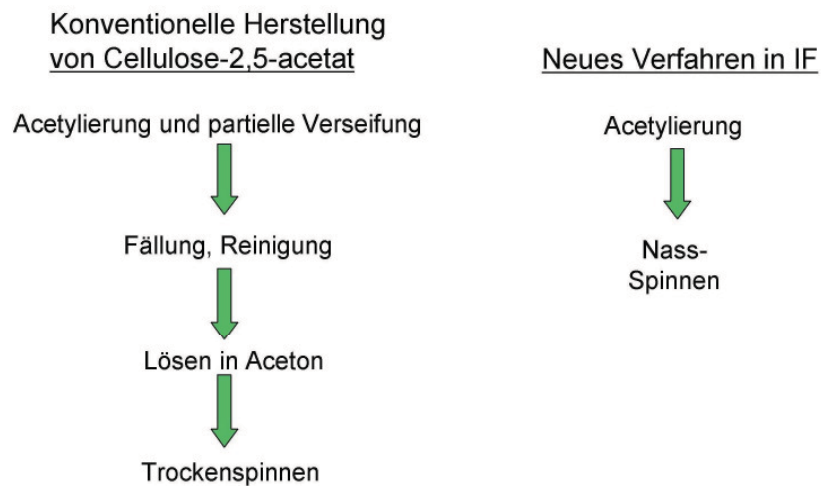
<sup>b</sup> Hergestellt auf Laborspinnanlage

Tabelle 9 zeigt das Wasserrückhaltevermögen und die textilen Eigenschaften der quellfähigen Celluloseacetat-Fasern im Vergleich mit der reinen Cellulosefaser Lyocell. Auf der Laborspinnanlage wird eine Feinheit von 1,8 dtex erreicht. Die textilphysikalischen Werte liegen im Bereich von Lyocell, nur Nassfestigkeit und Nassmodul fallen wie erwartet etwas ab (V1874).

Die Versuche auf der Technikumsspinnanlage (Trocken-Nass, Zahnradschleifpumpe, Abzug 15-35 m/min, 1-2 kg/Tag) ergaben Fasern mit einer Feinheit von etwas über 4 dtex. Ursache ist die geringe Verzugsfähigkeit der CA-Lösungen gegenüber Celluloselösungen. Die Festigkeiten sind akzeptabel und ungefähr auf Viskoseniveau. Die Nassfestigkeiten der quellfähigen Fasern sind erwartungsgemäß geringer, die durch chemische Funktionalisierung partiell zerstörte Cellulosestruktur kann keine höheren Kräfte aufnehmen. Dennoch werden textil gut verarbeitbare Fasern erhalten.

### **Hydrophobe Fasern**

Bei Erhöhung des Substitutionsgrades wird die Struktur des Polymers zunehmend von den Acetatfunktionen dominiert, die Hydrophobie der Celluloseacetate nimmt zu. Das bekannte Cellulose-2,5-Acetat löst sich bereits in Aceton und quillt im unpolaren Lösungsmittel Chloroform. Im Rahmen des Vorhabens wurde die Möglichkeit der Herstellung hochsubstituierter Celluloseacetate mit dem neuen Verfahren untersucht.



**Bild 6: Gegenüberstellung der Verfahrensschritte zur Herstellung von Cellulose-2,5-acetat-Formkörpern**

Das konventionelle Verfahren basiert auf der vollständigen Acetylierung der Cellulose und der partiellen Verseifung zum 2,5-Acetat [9]. Danach müssen die Rohprodukte gereinigt und erneut in Aceton gelöst werden. Danach erst folgt die Faserherstellung mittels Trockenspinnen, wofür Explosionsschutz notwendig ist.

Im Vergleich dazu besteht das neue Verfahren aus nur zwei Prozessschritten. Im Anschluss an die Acetylierung erfolgt direkt die Formgebung ohne Zwischenisolierung des Rohproduktes. Hier wird das verfahrenstechnische Potential sichtbar. Die in Tabelle 10 gelisteten Versuche wurden unter Verwendung der Technikumsspinnanlage durchgeführt.

**Tabelle 10: Molverhältnis Acetanhydrid/Cellulose (MV Ac/AGU), Substitutionsgrade (DS) und Wasserrückhaltevermögen (WRV) hochsubstituierter Celluloseacetat-Fasern**

Probe Nr.	MV Ac/AGU	DS <sub>ac</sub>	WRV in %
V2136	3,0	2,34	26
V2135	5,0	2,72	20

Ein molarer Überschuss des Acetanhydrides von 3,0 reichte aus, um einen DS von 2,34 zu realisieren. Die Effektivität der Umsetzung war also wiederum sehr gut. Eine weitere Erhöhung der Acetanhydridmenge ergab dagegen keine vollständig acetylierten Produkte.

**Tabelle 11: Viskositäten der Celluloselösungen und daraus resultierenden Celluloseacetatlösungen in BMIMCl**

Probe	Cellulose %	Viskosität der Celluloselösung (Pas)	Viskosität der Celluloseacetatlösung (Pas)
V.2136	12,5	1995	149
V.2135	12,5	5045	470

Die Viskositäten der Celluloseacetatlösungen nahmen, wie erwartet, noch stärker ab als bei niedriger substituierten Produkten (Tabelle 11), da das Wasserstoff-Brückenbindungssystem mit steigendem Substitutionsgrad immer stärker zerstört wird. Als Folge entstehen Probleme beim Nassspinnen, verursacht durch mangelnde Verzugsfähigkeit der Lösungen.

**Tabelle 12: Textilphysikalische Werte der hochsubstituierten Fasern im Vergleich zu kommerziellem Cellulose-2,5-acetat**

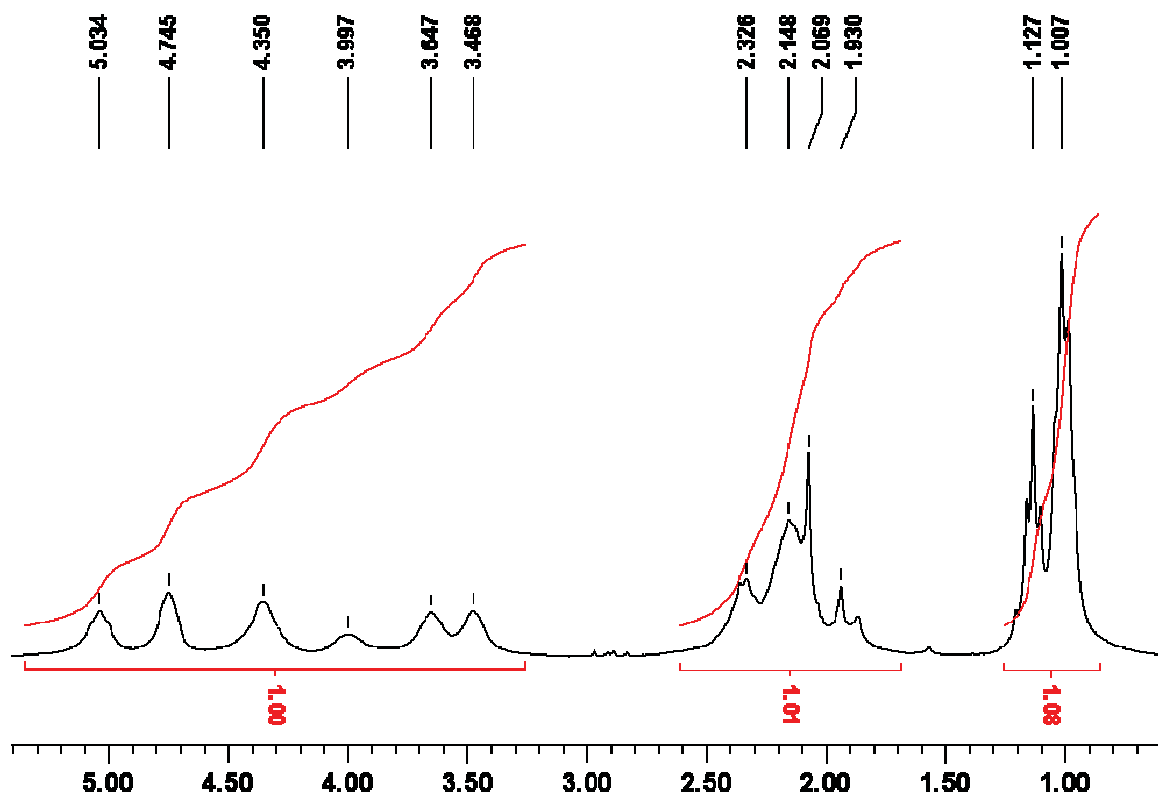
Faser	DS	Festigkeit (cN/tex)	Nass- Festigkeit (cN/tex)	Schlingen- reißkraft (cN/tex)	Dehnung (%)	Nass- Dehnung (%)
CA-2,5 (kommerziell)	2,5	12	8	9	150	120
V2135	2,7	8	11	6	33	82

Die Festigkeiten der hochsubstituierten Celluloseacetatfasern entsprechen etwa denen der bekannten Cellulose-2,5-acetatfasern, sie sind jedoch weniger elastisch.

### Strukturaufklärung

#### **Kernspinresonanzspektroskopie:**

Die Substitutionsgrade der CA-Fasern wurden mittels klassischer Säure-Base-Titration bestimmt. Zu Vergleichszwecken wurde die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie herangezogen. Dazu müssen die Celluloseacetate perpropionyliert werden, d.h., alle noch freien Hydroxylfunktionen werden mit Propionsäureanhydrid verestert. Mittels IR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass alle Hydroxylfunktionen verestert sind. Die Celluloseacetat-propionate wurden in  $\text{CDCl}_3$  zu 10% gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen (Bruker Advance 400).



**Bild 7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines perpropionylierten Celluloseacetates (Probe 2131)**

Zwischen 3,3 und 5,2 ppm sind die Signale der 7 Protonen der Anhydroglucoseeinheit (AGU), also des Celluloserückgrates zu sehen. Aus dem Verhältnis des Integrals dieser Signalgruppe (1,00) und dem Integral der CH<sub>3</sub>-Protonen des Propionates bei 1 ppm (1,08) lässt sich der Gesamtsubstitutionsgrad an Propionat errechnen.

$$DS_{\text{Propionat}} = \frac{7 \cdot CH_{3, \text{Prop}}}{3 \cdot AGU}$$

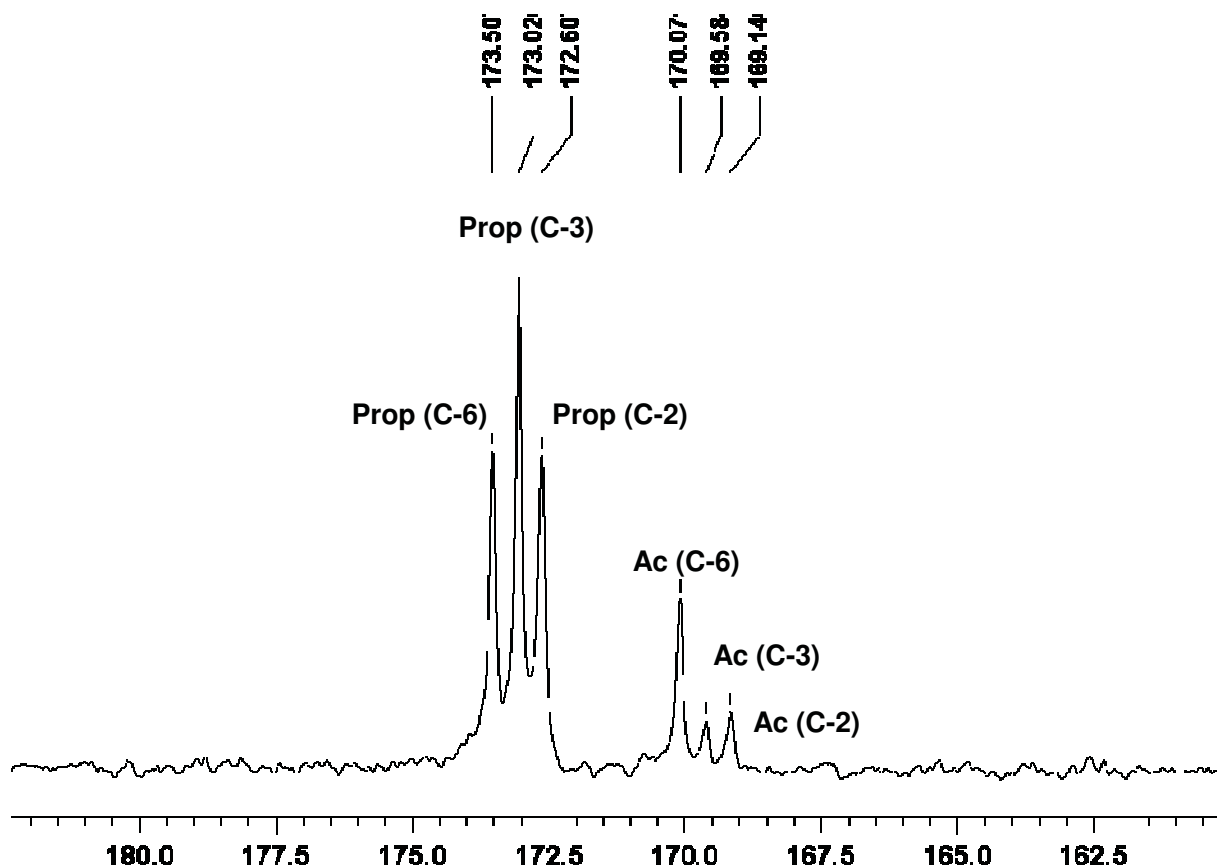
Im Falle der Probe 2131 ergibt sich DS<sub>Propionat</sub> wie folgt

$$DS_{\text{Propionat}} = \frac{7 \cdot 1,08}{3 \cdot 1} = 2,52$$

Der Substitutionsgrad an Acetylgruppen ergibt sich damit aus 3 - 2,52 = 0,48.

Nasschemisch wurde für diese Probe ein DS<sub>Acetyl</sub> von 0,66 bestimmt, die Übereinstimmung zwischen beiden Methoden ist also akzeptabel.

Durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sind Informationen zur Verteilung der Acetat-Substituenten in der Anhydroglucoseeinheit (AGU) der Cellulose abzuleiten.



**Bild 8:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines perpropionylierten Celluloseacetates (Probe 2131)

Die beiden Dreier-Signalgruppen repräsentieren die mit Acetat und Propionat belegten C-Atome der AGU. Ein überwiegender Teil der Acetatfunktionen befindet sich demnach an der primären Hydroxylfunktion C-6, gefolgt von C-2 und C-3. Das entspricht der Reaktivität der Cellulose in Lösung. Bei heterogenen Reaktionen (in Suspension) sind die Reaktivitäten der Hydroxylfunktionen durch Wasserstoffbrückenbindungen verändert, C-2 ist in diesem Falle die reaktivste Stelle, gefolgt von C-6 und C-3. Demzufolge handelt es sich bei der hier durchgeführten Acetylierung um eine echte homogene Reaktionsführung. Wie erwartet zeigt



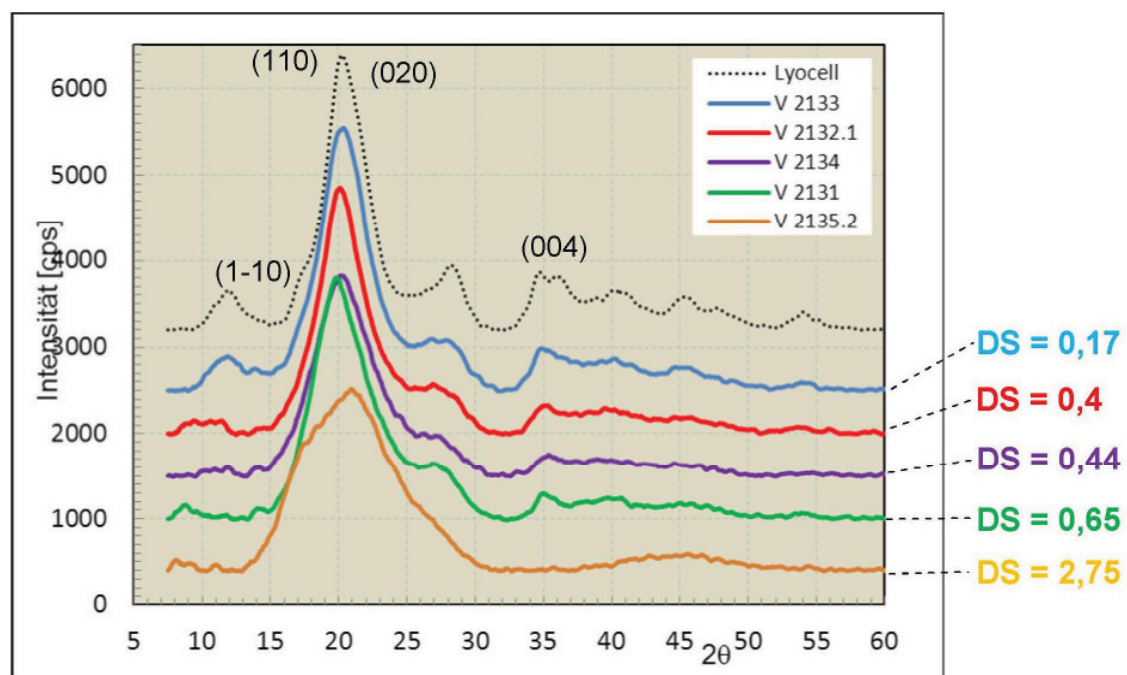
die Propionatsubstitution das inverse Muster (C-3 > C-2/C-6), die Propionylierung erfolgte ja nach der Acetylierung.

### Röntgenweitwinkelstreuung:

Darüber hinaus wurden umfangreiche Untersuchungen zur übermolekularen Struktur der Celluloseacetate mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Es wurden 12 Filamentproben hinsichtlich ihres kristallinen Ordnungszustandes mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) untersucht.

Jeweils 0,5 g einer jeden Faserprobe wurden zu Kurzfasern geschnitten, verwirbelt und nach Benetzung mit einer 4%igen Lösung von Kollodium in Diethylether zu einer kompakten Tablette von 2,5 mm Dicke verpresst. Diese wurden nach Trocknung auf ein Maß von  $15 \times 15$  mm zurecht-geschnitten und zentrisch im Strahlengang des Goniometers platziert

Außerdem wurde eine solche Menge einer jeden luftgetrockneten Probe parallel auf eine Schablone gewickelt, dass insgesamt 0,5 g in gleichmäßiger Faserlage abgelegt worden war. Diese Wicklung wurde mittels einer 4%igen Collodium-Lösung fixiert. Nach Trocknung wurde hieraus ein Probenkörper mit den Abmessungen  $1,5 \times 1,5$  cm bestehend aus parallel angeordneten Faserlagen und einer Masse von etwa 0,08 – 0,1 g geschnitten. Diese Probenkörper wurden mit Faserrichtung vertikal ( $\uparrow$ ) in den Probenhalter des Goniometers gesetzt, die Meßergebnisse für die Bestimmung der Kristalllänge anhand des Peaks bei  $2\theta = 35,2^\circ$ , der Messung der Orientierungsfaktoren  $f_c$  und des Gesamtröntgenbildes benutzt.



**Bild 9: Röntgendiffraktogramme von Celluloseacetaten mit verschiedenen DS-Werten im Vergleich mit Cellulose (Lyocell)**

Bild 9 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Celluloseacetate mit verschiedenen DS-Werten im Vergleich mit Cellulose (Lyocell, gepunktete Linie).

Es können aus den Messungen folgende grundsätzliche Aussagen abgeleitet werden:

Mit zunehmender Substitution gehen die Strukturmerkmale der dominierenden Cellulose-II-Struktur schrittweise verloren. Im Grenzfall (Versuch **V 2253**) erfolgt keine Kristallisation der

substituierten Celluloseketten mehr, so dass eine vollkommen ungeordnete Struktur gefunden wird. Diese Tendenz tritt bereits bei einem DS-Wert von 1 (siehe V **2252**) sehr deutlich in Erscheinung.

Die Röntgenkristallinitäten  $x_c$  liegen mit Werten von 0,27 – 0,38 deutlich unter denen von Cellulose-Regeneraten (siehe  $x_c = 0,55$  bei **1892**). Zu höheren DS-Werten hin ist eine nur geringe Tendenz zur Abnahme zu verzeichnen.

**Tabelle 13: Orientierungsparameter und Kristallitgrößenäquivalente**

DS	Vers.- Nr.	Orientierungsparameter $f_c$		$x_c$	Kristallit-		
		Fit-Modell Gauss	Fit-Modell Psd.-Voigt		Breite [nm]	Höhe [nm]	Länge [nm]
- - -	<b>1892</b>	0,983	0,945	0,55	3,24	4,24	6,78
0,07	<b>2133</b>	0,965	0,935	0,43	3,27	2,65	7,37
0,23	<b>2265</b>	0,953	0,937	0,38		4,64	7,00
0,28	<b>2250</b>	0,949	0,934	0,37		3,00	7,29
0,38	<b>2266</b>	0,949	0,949	0,25		3,94	7,52
0,40	<b>2132</b>	0,966	0,928	0,35		4,61	7,78
0,44	<b>2134</b>	0,941	0,904	0,33		1,50	6,60
0,50	<b>2254</b>	0,930	0,918	0,35		3,48	5,78
0,56	<b>2251</b>	0,929	0,870	0,35	3,49	3,94	7,78
0,65	<b>2131</b>	0,920	0,863	0,34		2,18	7,03
0,86	<b>2267</b>	0,927	0,878	0,33		2,87	7,86
1,06	<b>2252</b>	0,925	0,779	0,28		2,75	5,30
1,50	<b>2253</b>	keine Orient.		0,27		4,48	- - -

Die bei unsubstituierten Cellulose-Regeneraten zwar oftmals schwach ausgeprägten, jedoch stets eindeutig erkennbaren Reflexe der (101)-Netzebene bei etwa  $2\theta \approx 12^\circ$  sind in fast allen Proben nicht mehr detektierbar. Da diese Reflexe zugleich ein Maß für die Breite der Kristallite sind, muss angenommen werden, dass bei Substitution eine Art Aufweichung der Struktur an den Rändern der Kristallite erfolgt. Diese Annahme kann dadurch gestützt werden, dass die Kristallithöhe und -länge keine Korrelationen mit dem DS-Wert zeigen. Insbesondere die Kristallitlänge bleibt mit ca. 7 nm fast konstant.

Die Ausrichtung der Kristallite, d.h. ihre Verkipfung gegen die Faserachse, nimmt erwartungsgemäß mit steigendem DS-Wert ab. Ein  $f_c$ -Wert von 0,78, wie im Falle der Probe V **2252** kann bereits als gering eingeschätzt werden, zumal dieser Wert in fast allen Regenerat-Proben stets bei  $> 0,92$  liegt. Bei noch höherer Substitution (siehe Probe V **2253**) wird der zur Auswertung herangezogene (040)-Reflex nicht mehr gefunden.

Als allgemeine Aussage kann aus den Messungen abgeleitet werden, dass eine zunehmende Substitution der OH-Gruppen der Cellulose durch Acetat-Gruppen bis zu einem DS von etwa 0,8 zu einer moderaten Aufweichung, d.h. die Kristallitgrenzen werden zunehmend unschärfer, der ansonsten hochgeordneten Struktur führt. Die Strukturausbildung im Spinnprozeß ist analog jener bei rein physikalischer Auflösung (z.B. Lyocell-Prozeß) und führt bei Ausfällung gleich zur weniger hoch geordneten Cellulose-II-

Struktur. Dies zeugt auch davon, dass die verwendete native Cellulose im Syntheseprozess weitestgehend gelöst gewesen sein muss.

Ab diesem DS werden auch die bis dahin röntgenografisch noch erfassbaren Signale zunehmend intensitätsschwächer und gehen bei weiterer DS-Erhöhung ganz verloren. Dieses Verhalten muss nicht zwingend den Verlust jeglicher molekularer Nahordnung und Orientierung bedeuten, zeigt aber an, dass keine weitreichenden Ordnungen (d.h. über eine endliche Anzahl von Molekülketten hinweg bis zu einer Dimension von etwa 3 nm beginnend) mehr bestehen. Ausgedrückt im WAXS-Signalbild bedeutet dies die Ausbildung einer durchgehenden und winkelunabhängigen Halo mit Zentrum bei etwa  $2\theta \approx 21^\circ$ . (siehe V 2253).

### **Recycling (Rückgewinnung der Ionischen Flüssigkeit)**

#### **Hintergrund:**

Am Ende des Prozesses zur Herstellung von Celluloseacetatfasern aus Ionischen Flüssigkeiten werden wässrige Spinnbäder erhalten. Diese Spinnbäder bestehen zu 10 bis 20 Gew.-% aus der Ionischen Flüssigkeit BMIM-Cl und bis zu 5 Gew.-% Essigsäure. Für die Wiederverwendung der Ionischen Flüssigkeit muss sowohl das Wasser als auch die Essigsäure abdestilliert werden.

Dabei gibt es zwei Möglichkeiten:

- a. Das Wasser und die Reste an Essigsäure werden vollständig abdestilliert und die wasserfreie Ionische Flüssigkeit wird für einen neuen Ansatz zum Lösen der Cellulose verwendet. Im Idealfall wird dadurch direkt eine fast wasserfreie Lösung aus Cellulose gewonnen, welche zum Celluloseester umgesetzt wird. Durch die hohe Affinität der Ionischen Flüssigkeit zu Wasser und Essigsäure ist eine vollständige Trocknung durch abdampfen sehr aufwendig.
- b. Das Wasser und die Reste an Essigsäure werden nur bis zu einer Endkonzentration von 80 Gew.-% BMIM-Cl abdestilliert. Die erhaltene wässrige Ionische Flüssigkeit wird wieder zum Lösen von Cellulose verwendet. In diesem Fall wird die Restmenge Wasser während des Löseprozesses abdestilliert. Der Vorteil dieser Verfahrensweise ist das bessere Löseverhalten der Cellulose gegenüber trockener Ionischer Flüssigkeit. Der Nachteil ist eine gewisse Restmenge an Wasser in der Celluloselösung, welche sich unter schonenden Bedingungen nicht herausdestillieren lässt. Durch die verbleibenden Spuren Wasser wird die Umsetzung zum Celluloseester leicht negativ beeinflusst.

Beide Möglichkeiten bieten Vor- und Nachteile, so dass keiner der Wege zu diesem Zeitpunkt favorisiert wird.

Es ist bekannt, dass die Entfernung von Wasser aus der Ionischen Flüssigkeit, so auch aus BMIM-Cl, mit einfachen Destillationsapparaturen (Kessel) zu einer Schädigung der Ionischen Flüssigkeit führt. Diese Schädigung der Ionischen Flüssigkeit wird durch die hohe Temperatur im Kessel über einen langen Zeitraum hervorgerufen. Obwohl für BMIM-Cl in der Literatur thermische Stabilitäten von  $> 180^\circ\text{C}$  angegeben werden, sollte man bei feuchtem BMIM-Cl  $120^\circ\text{C}$  nicht für längere Zeiträume überschreiten. Selbst bei 20 mbar Endvakuum wird in einem Kesselverdampfer bei  $120^\circ\text{C}$  zwischen 2 – 5 % Wasser im BMIM-Cl zurückgehalten. Für eine weitere Trocknung müssten höhere und damit schädigende Temperaturen angewendet werden.

Um dieses Problem zu umgehen wurde nach alternativen und schonenden Verdampfungstechnologien gesucht. Es sollte eine Vakuumverdampfung mit geringer Verweilzeit bei hoher Temperatur verwendet werden. Weiterhin ist eine feine Verteilung der

Flüssigkeit zum Erreichen geringer Endwassergehalte notwendig. Diese Bedingungen werden naturgemäß durch folgende Methoden mehr oder weniger erreicht:

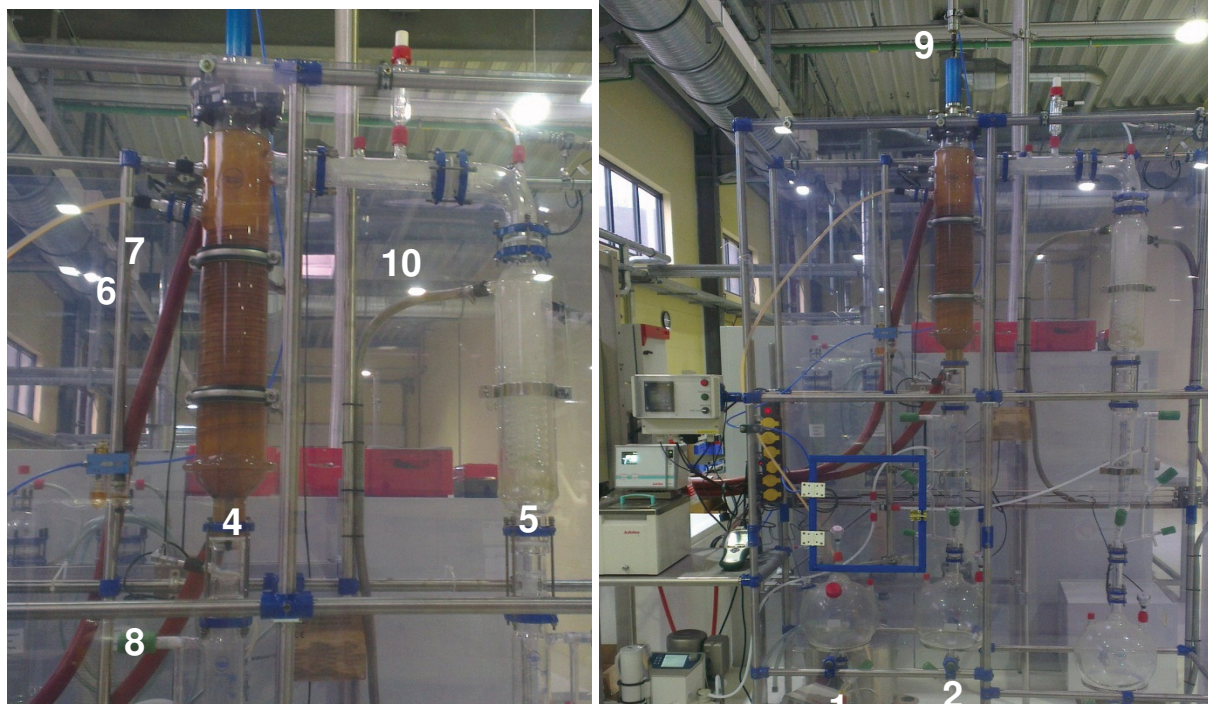
- Dünnschichtverdampfer
- Fallfilmverdampfer – eher im Normaldruckbereich üblich
- Rotationsverdampfer – hohe Verweilzeit
- Sprühverdampfer – technisch aufwendig

Unter den aufgeführten Methoden stellt sich die Dünnschichtverdampfung als am besten geeignet heraus. Für diese Technik gibt es auch Berichte in der Literatur zur erfolgreichen Trocknung von Ionischen Flüssigkeiten. Die Ausführung als kontinuierlicher Rotationsdünnschichtverdampfer schien am besten geeignet.

#### **Aufbau des Dünnschichtverdampfers:**

- Dünnschichtverdampfer NW80 Rotafilm NORMAG GmbH
- Verdampferfläche 150 cm<sup>2</sup>
- Kondensationsfläche 400 cm<sup>2</sup>
- Verdampfertemperatur bis 200 °C
- Feed typisch 5 – 20 L/h
- Vakuum typisch bis 20 mbar
- Wischerkorb: 4 Wischer PTFE mit 0 – 1000 U/min
- Mittlere Verweilzeit: Abhängig von Temperatur, Viskosität, Wischerkorbgeschwindigkeit (für viskose Medien ca. 30 Sekunden)

Das Rohprodukt wird typischerweise ohne Vortemperierung in den Verdampfer eingefahren. Die Kondensation erfolgt mit Hartwasser ohne weitere Temperaturkontrolle.



**Bild 10: Rotationsdünnschichtverdampfer: 1 - Rohprodukt, 2 - Produkt/Destillationsrückstand, 3 - Kondensat, 4 – Verdampfereinheit mit Wischerkorb, 5 - Kondensator, 6 - Feed, 7 - Dampftemperatur, 8 – Temperaturfühler Produkt/Destillationsrückstand, 9 - Antrieb Wischerkorb, 10 - Destillationsbrücke**

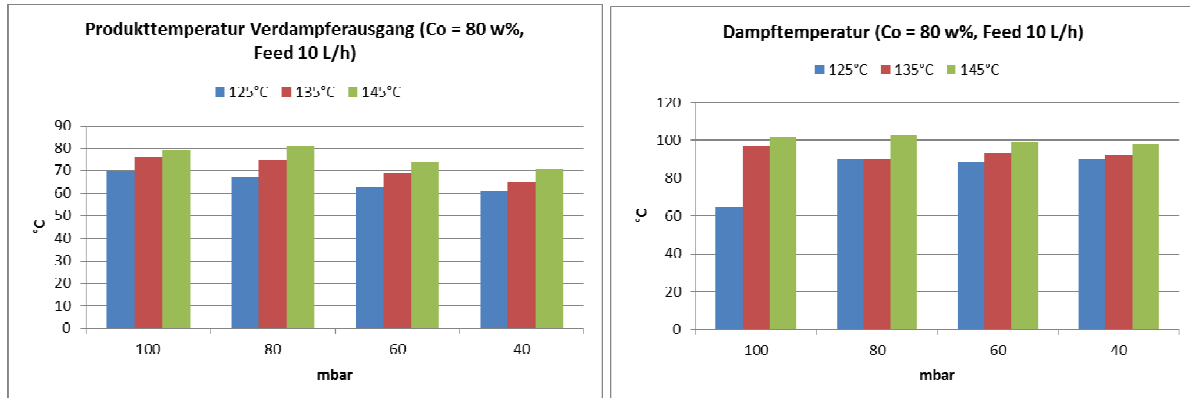


### Optimierung des Dünnschichtverdampfers:

Zur Optimierung der vorteilhaften Betriebsart wurden Untersuchungen mit wässrigem BMIM-Cl der Konzentrationen 20, 50 und 80 Gew.-% durchgeführt. Ziel ist eine maximale Verdampfungsleistung bei schonender Temperierung der Ionischen Flüssigkeit.

#### a. Temperaturen:

Für diesen Versuch wurden bei verschiedenen Manteltemperaturen von 125 °C bis 145 °C die resultierenden Produkt- und Dampftemperaturen gemessen. Es zeigt sich, dass auch bei Manteltemperaturen von 145 °C die Ionische Flüssigkeit BMIM-Cl nur auf maximal 70 - 80 °C aufgeheizt wird (Feed 10 L/h mit 80 Gew.-%). Die entsprechenden Dampftemperaturen liegen um 100 °C. Es zeigt sich, dass die Verdampfung sehr schonend verläuft.

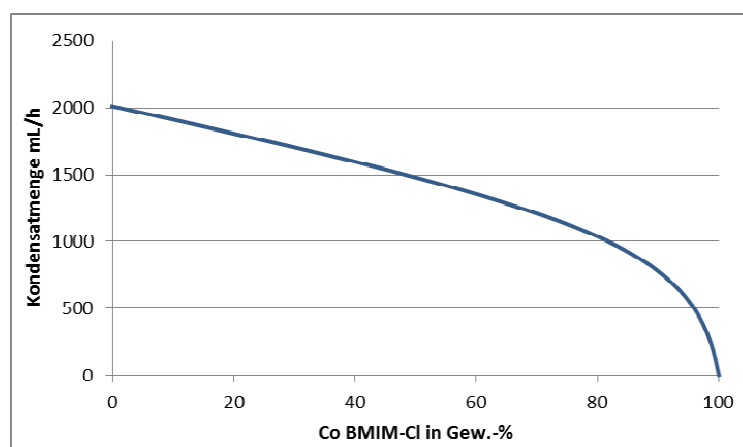


**Bild 11: Temperaturkontrolle der Ionischen Flüssigkeiten (80 Gew.-%) bei der Betriebsart 10 l/h bei 125 – 145 °C Verdampfertemperatur und 40 – 100 mbar.**

#### b. Verdampfungsleistung:

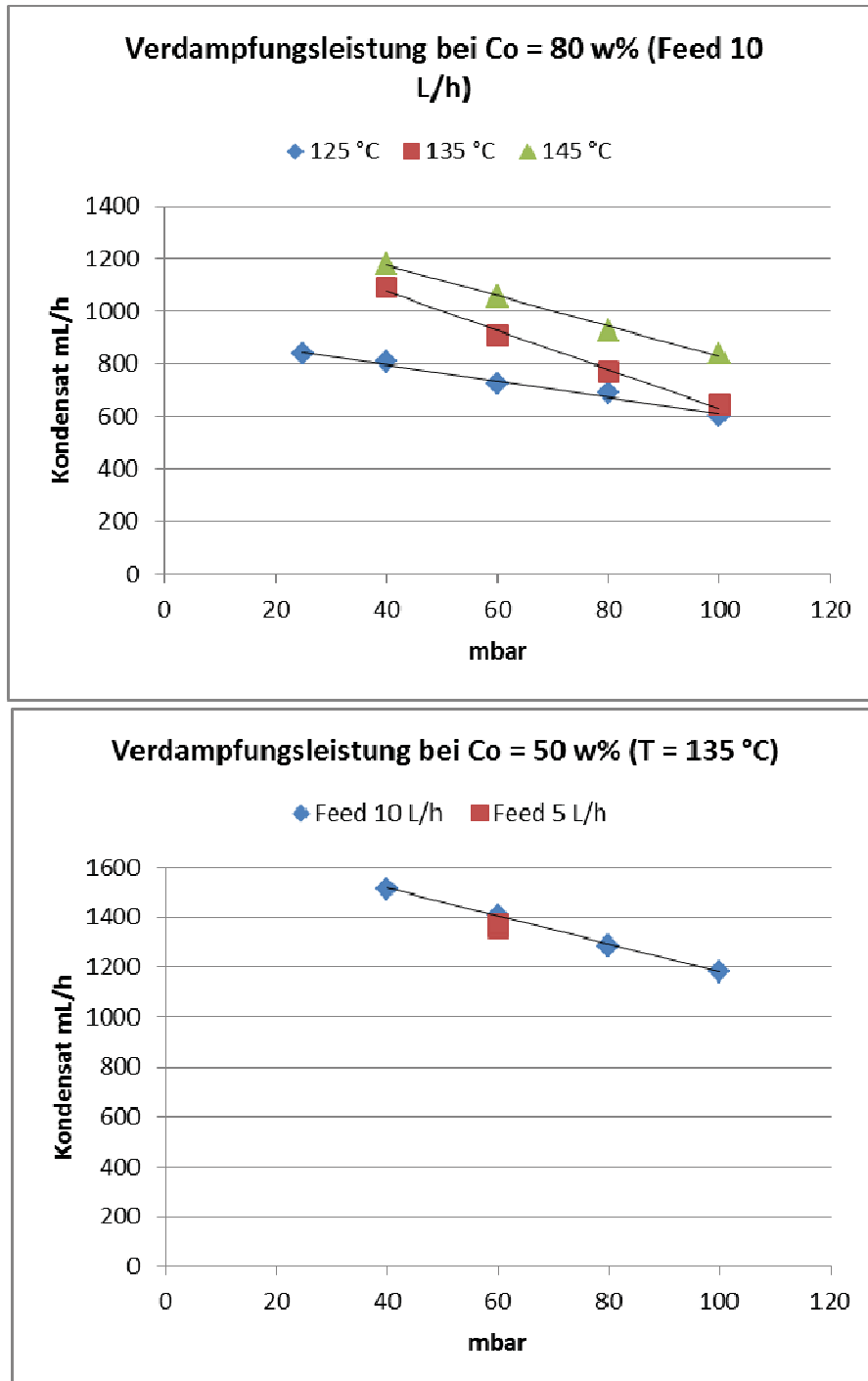
In Abhängigkeit von der Temperatur, vom Vakuum und von der Ausgangskonzentration lassen sich unterschiedliche Verdampfungsleistungen erzielen. Die Leistung wird als Kondensatmenge pro Zeiteinheit angegeben. Es ergeben sich folgende qualitative Abhängigkeiten:

- Verdampfungsleistung sinkt mit steigendem  $c_0$  (Konzentration BMIM-Cl in Wasser)



**Bild 12: Verdunstungsleistung in Abhängigkeit von der BMIM-Cl-Konzentration**

- Verdampfungsleistung steigt mit sinkendem Endvakuum
- Verdampfungsleistung steigt mit zunehmender Verdampfertemperatur
- Verdampfungsleistung weitgehend unabhängig vom Durchfluss und von der Wischerkorbggeschwindigkeit, wobei ein Minimaldurchfluss für gute Filmbildung zu gewährleisten ist



**Bild 13: Verdampfungsleistung als Kondensatmenge bei Ausgangskonzentration BMIM-Cl  $c_0 = 50$  Gew.-% und 80 Gew.-%.**

c. Optimale Betriebsweise:

Aus den Ergebnissen ergibt sich, dass das Spinnbäder mit 20 Gew.-% BMIM-Cl schonend in mehreren Stufen auf die gewünschte Konzentration 80 Gew.-% oder > 99 Gew.-% aufkonzentriert werden können. Der große Vorteil der Dünnschichtverdampfung zeigt sich vor allem bei geringen Restgehalten Wasser. Während die Verdampfung von Wasser im Kessel bei hohen Temperaturen oberhalb von 95 Gew.-% BMIM-Cl zunehmend schwierig wird werden hier schonend Endkonzentrationen von > 99,5 % erreicht. Optimal ist eine Verfahrensweise in der die Spinnbäder im Kessel auf 50 – 60 Gew.-% aufkonzentriert



werden und anschließend im Dünnschichtverdampfer bei 135 °C / 40 mbar die gewünschte Endkonzentration erreicht wird. Endkonzentrationen von 80 Gew.-% werden in 1 bis 2 Durchläufen und Endkonzentrationen von > 99 Gew.-% in 3 bis 4 Durchläufen erreicht, wobei das Endvakuum schrittweise weiter abgesenkt wird.

Ab 95 Gew.-% BMIM-Cl in Wasser besteht die Gefahr der Auskristallisation von BMIM-Cl als Hydrat. Daher muss hier die Destillationsvorlage und das aufkonzentrierte Produkt temperiert werden.

Eine weitere Optimierung der Verdampferleistung ist durch Vorwärmen der wässrigen Mischungen und durch Absenken der Kondensatortemperatur möglich.

Essigsäure wird zusammen mit Wasser aus dem Spinnbad abdestilliert. Eine Trennung von Wasser und Essigsäure zur Wiederverwendung der Kondensate als Spinnbad wurde nicht betrachtet.

### **Optimierung Anpassung an Lyocell Verfahren**

Auf der Basis der Labor- und Technikumsversuche wurden erste Schritte zur Verfahrensoptimierung durchgeführt. Erkenntnisse aus Laborversuchen ließen eine Anhebung der Cellulosekonzentration auf 13,5% sowie eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 30-45 min sinnvoll erscheinen. Für die in Tabelle 14 gelisteten Versuche wurden jeweils 5 kg Celluloselösung eingesetzt, woraus etwa 600-700 g Celluloseacetatfasern entstanden. Die Lösungsherstellung und die Acetylierung erfolgten im Reaktor mit Planetenrührwerk (PML 40, Netzsch). Zur Faserherstellung wurde eine Technikumsspinnanlage genutzt.

**Tabelle 14: Substitutionsgrade und Wasserrückhaltevermögen von Celluloseacetatfaser in Abhängigkeit vom eingesetzten Molverhältnis Acetanhydrid/Cellulose, Technikums-Versuche im 5 kg-Maßstab**

Versuchs Nr.	MV Ac/AGU	DS <sub>ac</sub>	WRV in %
V.2250	0,3	0,28	225
V.2251	0,6	0,56	365
V.2252	1,5	1,06	279
V.2253	2,0	1,50	78
V.2254	0,6	0,50	409
V.2265	0,2	0,17	169
V.2266	0,4	0,38	277
V.2267	1,0	0,86	307

Ein Vergleich der eingesetzten Molmengen an Acetanhydrid mit den erreichten Acetylierungsgraden zeigt die hohe Effektivität der Acetylierungsreaktion. 70-95% des Reagenz wurden umgesetzt. Entscheidend dafür ist vor allem die geeignete Reaktor- und Rührgeometrie, wie die Erkenntnisse aus früheren Versuchen zeigen. Die Erhöhung der Cellulosekonzentration wirkte sich positiv auf die Spinneneigenschaften der Celluloseacetatlösungen aus.

Da es sich bei der homogenen Acetylierung von Cellulose in BMIMCl um eine rasch ablaufende chemische Reaktion handelt, wurde eine Verkürzung möglich. Die kürzere Reaktionszeit wiederum wirkt dem hydrolytischen Polymerabbau entgegen und resultiert in höheren trockenfestigkeiten der Fasern.

Insgesamt besitzt das erforschte neue Konzept der Herstellung von Absorbermaterialien auf Celluloseacetatbasis enormes Potential. Das Verfahren konnte in den Technikumsmaßstab

gehoben werden. Weiteres Upscaling kann aufgrund der ermittelten technischen Parameter erfolgen. Neben Fasern wurde auch die Herstellung von Absorbergranulat untersucht, die aus technischer Sicht völlig problemlos gelingt. Neben der Bioabbaubarkeit ist die Salzstabilität ein weiterer entscheidender Vorteil gegenüber kommerziell verfügbaren Absorbermaterialien. Da es sich bei Celluloseacetat um ein nichtionisches Polymer handelt, können salzhaltige Lösungen ebenso gut absorbiert werden wie destilliertes Wasser. Darüber hinaus bietet das neue Verfahren die Möglichkeit, nicht nur Absorbermaterialien, sondern Celluloseacetate mit beliebigem Substitutionsgrad herzustellen. Damit ist eine Möglichkeit gegeben, in Zukunft thermoplastische Materialien auf Cellulosebasis in einem einstufigen Syntheseprozess herzustellen. Auch Cellulosemischester, wie Acetat-Propionate oder Acetat-Butyrate sind analog herstellbar.

#### Literaturangaben:

- 1 P. Wasserscheid: Ionische Flüssigkeiten-Innovative Lösungsmittel, Nachrichten aus der Chemie (2001), Vol. 49, Issue 1, 12–16
- 2 Omar A. El Seoud et.al: Application of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry, A Window of Opportunities, Biomacromolecules, Vol 8, No 9, 2007, 2629ff.
- 3 Diss. Dorn
- 4 Untersuchungen zur Nassvernetzung von Lyocell-Fasern, Nechwatal, A.; Nicolai, M.; Mieck, K. P.; Heublein, B.; Kühn, G; Klemm, D., Die Angewandte Makromolekulare Chemie 271 (1999) (Nr.4715), S. 84-93
- 5 DIN 53814
- 6 T. Heinze, T. Liebert: Chemical Characteristics of Cellulose Acetate; Macromol. Symp. 2004, 208, 167-237
- 7 J. Ludwig, B. Philipp, *Zur Partialfraktionierung von Celluloseacetat* Acta Polymerica, 1990, 41, 230
- 8 DE10232078A1
- 9 <http://de.wikipedia.org/wiki/Celluloseacetat#Herstellung>

### **3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung absorbierender Celluloseacetatfasern und -filme in ionischen Flüssigkeiten. Darüber hinaus sollte die Möglichkeit geprüft werden, durch Variation der Substitutionsgrade das Eigenschaftsprofil der Formkörper gezielt einzustellen, so dass auch sehr niedrigrsubstituierte Fasern und hochsubstituierte hydrophobe Fasern zugänglich werden. Die Entwicklung einer technisch gangbaren Recyclingstrategie war ebenfalls Bestandteil des Vorhabens.

Im Ergebnis der Projektarbeiten konnte ein neues Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetatfasern mit beliebigem Substitutionsgraden und damit einstellbaren Eigenschaften erfolgreich in den kleintechnischen Maßstab entwickelt werden. Die Absorberfasern weisen ein Wasserrückhaltevermögen von über 400% auf und besitzen Anwendungspotential im Textilbereich und bei verschiedenen technischen Lösungen. Darüber hinaus ist es gelungen, lyocellähnliche niedrigrsubstituierte Celluloseacetatfasern sowie hochsubstituierte Fasern und Granulate mit demselben Verfahren herzustellen. Die Untersuchungen zum Recycling des Lösemittels verliefen erfolgreich. Der Einsatz eines Dünnschichtverdampfers erwies sich dabei als die ideale technische Lösung.

Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass alle wesentlichen Zielstellungen des Vorhabens erreicht wurden. Die geplanten Arbeiten und eingesetzten Mittel waren angemessen und notwendig.

#### **4. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan**

- **Zielgruppen für die wirtschaftliche Verwertung des FuE-Ergebnisses, Anwendungsbereiche,**

Eine Vermarktung der Ergebnisse des Projektes erfolgt einerseits in eigenen FuE-Projekten und durch die Realisierung beauftragter Dienstleistungen sowie durch dritte Industriepartner. Bereits während der Projektarbeiten wurde deutlich, dass neben den angestrebten Anwendungen im Bereich medizinische Textilien und Hygieneartikel auch technische Anwendungen nachgefragt werden. Ein Beispiel dafür die Fertigung spezieller Filter zur Entfernung von Kondenswasser aus technischen Ölen. Hierzu ergab sich ein Kontakt zu einem mittelständigen Unternehmen in Thüringen, der aktuell in einer Kooperation mit dem Ziel der konkreten Produktentwicklung gemündet ist. Eine weitere technische Verwertungsmöglichkeit der Absorberfasern besteht in der Beflockung von Applikatoren. Diese Idee wird im eigenen Unternehmensverbund weiterentwickelt. Ursprünglich geplante Verwertungslinien im Bereich Absorberfasern werden in Zusammenarbeit mit Textilverarbeitern und einer großen deutschen Firma im Bereich Medizintechnik verwertet. Auch die zu Beginn des Vorhabens nicht geplante Herstellung von bioabbaubarem Absorbergranulat nach dem neuen Verfahren (Granulator statt Spinnprozess) stößt auf großes Interesse seitens der Industrie.

Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, dass neben den geplanten Verwertungslinien noch weitere aussichtsreiche Produktentwicklungen entstanden, die zum Teil bereits zu aussichtsreichen Kooperationen führten.

- **Schilderung der Markt- und Wettbewerbssituation,**

Hochquellbare Fasern mit einer für die textile Weiterverarbeitbarkeit ausreichenden mechanischen Stabilität sind derzeit nicht am Markt verfügbar. Somit existiert zunächst keine direkte Konkurrenz bei einer textilen Anwendung der Faser.

Die ursprünglich geplanten Zielmärkte sind Medizintechnik (Wundauflagen), technische Anwendungen (wasserabsorbierende Vliese), der Hygienesektor (bioabbaubare Windeln) und Funktionstextilien. In diesen Anwendungsfeldern besteht eine starke Konkurrenz zu seit langem etablierten, zumeist erdölbasierten Produkten. Beispielsweise bestehen Wundauflagen in der Medizintechnik aus Gelatine, 6-O-Carboxylcellulose, u.a. Sie besitzen keine hohe, aber für den speziellen Anwendungsfall ausreichende mechanische Stabilität. Der große Vorteil der neuen Absorberfasern ist die Kombination aus mechanischer Stabilität, Wiederverwendbarkeit, Biokompatibilität und Bioabbaubarkeit. Diese hervorragende Eigenschaftskombination wird einerseits die seit langem überfällige Entwicklung der „Kompostierbaren Windel“ voranbringen, andererseits sollen die Fasern zur Veredlung von hochpreisigen Spezialtextilien eingesetzt werden. Die Feuchtigkeitsaufnahme ist beispielsweise bei Sport- oder Outdoorbekleidung verbesserungswürdig und kann durch die partielle Einarbeitung der Absorberfasern eine neue Qualität erreichen.

Darüber hinaus ergaben sich während der Projektlaufzeit Anwendungsmöglichkeiten bei aktuellen technischen oder prozesstechnischen Problemen, für die bisher keine Lösung existiert, wie beispielsweise die oben beschriebene Abtrennung von Wasserspuren aus technischen Ölen. Bei derartigen Entwicklungen existieren keine Konkurrenzprodukte, aber es wird sich zunächst um Nischenmärkte handeln, die jedoch durchaus ein größeres Marktvolumen initiieren können.

- **Charakterisierung der Marktgröße, der Marktentwicklung und des angestrebten Marktanteils,**

Die Weltjahresproduktion von Cellulose-2,5-acetatfasern (Filtertow, Acetatseide, etc.) beträgt derzeit 690.000 t, davon entfallen 151.000 t auf Europa. Doch obwohl chemisch ähnlich, besitzen die Zielprodukte des Vorhabens völlig andere Eigenschaften und das Herstellungsverfahren kommt dem der Lyocell-Technologie sehr nahe, während die Cellulose-2,5-acetatherstellung eine völlig andere Technologie darstellt. Deshalb soll für die Abschätzung der möglichen Marktgröße der Lyocell-Markt als Referenz dienen.

Dieser wird fast vollständig von der Lenzing AG (98%) abgedeckt. In der Summe werden 130.000 t Lyocellfasern pro Jahr weltweit hergestellt [Man-Made Fiber Yearbook 2009]. Die Lenzing AG plant derzeit die Erweiterung der Produktionskapazitäten in Lenzing (Österreich) und Mobile/Alabama (USA) auf über 200.000 t/a.

Der Markt für die angestrebten quellbaren Spezialfasern wird zunächst naturgemäß sehr viel kleiner sein müssen, da diese Funktionsfasern nur zu einigen Prozent in entsprechenden Textilien und Funktionsmaterialien eingearbeitet werden. Bei einem Marktanteil von anfänglichen 2,5%, bezogen ausschließlich auf Lyocell, ergibt sich eine Jahresmenge von 5000 t Absorberfasern. Zieht man in Betracht, dass der Weltmarkt für Fasern insgesamt bei 90-100 Mio t/a liegt, ist ein Marktanteil von mehreren 10.000 t/a einer attraktiven Absorberfaser in Europa durchaus realistisch.

Die oben beschriebenen Nischenmärkte dürften zunächst nur geringe Volumina ausfüllen, die laufenden Entwicklungsaktivitäten zeigen aber das große technische Potential der neuen Absorbermaterialien.

- **Marketing- und Vertriebskonzeption für das neue Erzeugnis/Verfahren ggf. Erzeugniskalkulation,**

Die entwickelten Absorberfasern sind Spezialfasern, deren zusätzliche Funktionen verhältnismäßig hohe Preise rechtfertigen. Daher können auch kleinere Anlagen rentabel betrieben werden. Ein Beispiel hierfür ist die Smartfiber AG, die mit einer Jahreskapazität von 500 t hochwertiger Cellulose-Funktionsfasern am unteren Ende der Mengenskala deutscher Faserhersteller rangiert. Derartige innovative Lösungen sind besonders für die in Deutschland ansässigen KMU's sehr interessant, da diese nicht im Niedrigpreissektor der Massenproduktion mit Großunternehmen, wie z.B. Lenzing, konkurrieren können. Durch Vergabe von Lizenzen sowie gemeinsame Transfermaßnahmen der beantragenden Einrichtung und der interessierten Industrieunternehmen werden beste Voraussetzungen für die Übertragung des erworbenen Know-How geschaffen. Weitere Nutzer entlang der Wertschöpfungskette sind beispielsweise Hersteller von Hygieneartikeln, Nonwovens und Spezialtextilien. Gerade in diesen Sektoren existieren eine Anzahl KMUs, die bestrebt sind,

mit neuen Lösungen spezielle Marktnischen auszubeuten (Fiberweb Corovin GmbH, Wiona Biowindel GmbH u.a.).

Zur Gewährleistung eines effektiven Ergebnistransfers sind bereits während der Projektlaufzeit folgende Maßnahmen durchgeführt worden:

- Fachvorträge und Veröffentlichungen in Fachzeitschriften
- Beratungen interessierter Unternehmen zum Entwicklungsstand des Vorhabens
- Kooperation mit Unternehmen zu einer Produktentwicklung auf der Basis der Projektergebnisse

Reine Lyocell-Fasern für textile Anwendungen kosten derzeit etwa 2000-2500 EUR/t. Spezielle Funktionsfasern dagegen sind im Hochpreissektor anzusiedeln, der Preis liegt bei etwa 7.500 EUR/t. Somit entsteht bei einer Jahresproduktion von 10.000 t ein Umsatz von 75.000.000 EUR/a. Darüber hinaus ergeben sich entlang der Wertschöpfungskette weitere Umsatzerlöse bei Verarbeitern der neuen Spezialfasern. Vliesstoffverarbeiter erwirtschaften damit etwa den doppelten Umsatz der Faserhersteller, bei Gewebeherstellern ist der Faktor 3 anzusetzen.

- **eigene Umsatzerwartung aus der Verwertung der FuE-Ergebnisse nach Art und Umfang für 5 Jahre nach Projektabschluss mit Ausweis der anteiligen FuE-Kosten und Gewinne,**

Aus der erfolgreichen Bearbeitung des Vorhabens ergaben und ergeben sich wirtschaftliche Effekte durch neue Impulse für weitere eigene Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Der oben beschriebene Einsatz der Absorbermaterialien in technischen Bereichen und die bereits laufenden Kooperationen mit Firmen zeigen dies.

Nach ersten Abschätzungen sollten sich nach Abschluss der Projektarbeiten bis 2019 neue Forschungsprojekte und Industrieaufträge in einer Größenordnung von etwa 600.000 bis 800.000 € akquirieren lassen. Diesen sollten sich Erlöse aus der Arbeit mit Know-how und Schutzrechtslizenzen in Höhe von 150.000 bis 200.000 € hinzufügen lassen.

- **ggf. in Drittunternehmen durch die Nutzung des FuE-Ergebnisses entstehende Umsätze (5 Jahre),**

Der Transfer des neuen Verfahrens und die damit einhergehende Vermarktung der neuartigen Spezialfasern führen zu wirtschaftlichen Effekten bei den produzierenden Unternehmen. Nach einer Überführungs- und Testphase sollten sich Gewinne erwirtschaften lassen, die ein Vielfaches des beim Antragsteller erwirtschafteten Mittelumfanges betragen.

- **Transferkonzeption.**

Der Ergebnistransfer erfolgt durch Fachvorträge und Veröffentlichungen sowie durch Beratung von Unternehmen und Kooperationen auf der Basis der Forschungsergebnisse.

## **5. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes im Vergleich zum ursprünglichen Verwertungskonzept**

Die Ergebnisse des Vorhabens sind positiv. Neben den geplanten Anwendungen im Textil- und Hygienebereich ergaben sich während der Projektlaufzeit auch technische Applikationsmöglichkeiten für die Absorberfasern, die bereits zu weiteren Kooperationen geführt haben. Der aktuelle Verwertungsplan entspricht im Wesentlichen dem Verwertungsplan bei der Antragstellung.

## **6. Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse**

Aus den Ergebnissen des Vorhabens sind aktuell keine Schutzrechtsanmeldungen hervorgegangen.

## **7. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen (Artikel in Zeitschriften, Seminare, Schulungen, Vorträge, Messen, Ausstellungen, Präsentationen)**

### Fachvortrag:

„Novel absorbing fibres based on cellulose acetate“, Jens Schaller, Marcus Krieg, Frank Meister; 21. Chemiefasertagung Dornbirn, Österreich, 19.-21. September 2012

### Veröffentlichung:

„Novel absorbing fibres based on cellulose acetate“, Jens Schaller, Frank Meister, Thomas Schulze und Marcus Krieg, Lenzinger Berichte 91 (2013), S. 77-83



.....  
.....  
.....  
Firma (Firmenstempel)

Registrier-Nr.: .....